

⑫ 公開特許公報(A) 平1-132642

⑪ Int.Cl.⁴

C 08 J 9/18

識別記号

CES

庁内整理番号

8517-4F

⑬ 公開 平成1年(1989)5月25日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 発泡性ポリオレフィン系樹脂粒子

⑮ 特 願 昭62-290871

⑯ 出 願 昭62(1987)11月18日

⑰ 発 明 者 嶋 田 睦 彦 京都府綴喜郡田辺町河原西久保田19-41
 ⑰ 発 明 者 滝 多 計 之 奈良県北葛城郡上牧町片岡台3丁目1番44-406
 ⑱ 出 願 人 積水化成工業株式会 奈良県奈良市南京終町1丁目25番地
 社
 ⑲ 代 理 人 弁理士 野河 信太郎

明 細 書

1. 発明の名称

発泡性ポリオレフィン系樹脂粒子

2. 特許請求の範囲

1.(i)ポリオレフィン100重量部に対し、その全体又は一部のポリオレフィン鎖に変性導入された形態で0.01~20重量部相当の脂肪族不飽和カルボン酸を含有してなる変性ポリオレフィン樹脂；60~98重量部に、

(ii)ポリアミド樹脂；40~2重量部が均一に混合分散された混合樹脂からなる粒状物からなり、該粒状物中に、揮発性発泡剤が含浸されてなる発泡性ポリオレフィン系樹脂粒子。

2.ポリオレフィンが、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/プロピレンブロック共重合体、エチレン/プロピレンランダム共重合体、エチレン/プロピレン/ブテン-1 ランダム共重合体又はエチレン/プロピレン/ヘキセンランダム共重合体である特許請求の範囲第1項記載の樹脂粒子。

3.脂肪族不飽和カルボン酸が、アクリル酸、メタクリル酸、(無水)マレイン酸、フマル酸、(無水)イタコン酸、ドデシル(無水)コハク酸又はグリシジルメタクリル酸である特許請求の範囲第1項記載の樹脂粒子。

4.ポリアミド樹脂が、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン46、ナイロン6/66/610又はアモルファスナイロンである特許請求の範囲第1項記載の樹脂粒子。

5.揮発性発泡剤が、炭化水素である特許請求の範囲第1項記載の樹脂粒子。

6.予備発泡処理を経て型内成型に用いられる特許請求の範囲第1項記載の樹脂粒子。

3. 発明の詳細な説明

(イ)産業上の利用分野

この発明は、発泡性ポリオレフィン系樹脂粒子に関する。さらに詳しくは、型内成形によって任意の形状のポリオレフィン発泡成形体を製造するために用いる原料である発泡性ポリオレフィン系樹脂粒子に関する。

(ロ) 従来の技術

従来からポリオレフィンの発泡成形体は、素材樹脂の特性(耐薬品、柔軟性、耐熱性等)と同時に断熱性、緩衝性(エネルギー吸収性、圧縮回復性)、軽量性等の物性をもつため、種々の形態で広く産業に使用されている。

一方ポリスチレン系樹脂のビーズ発泡成形等で代表される型内成形法は、得られる発泡成形体の形状の自由度が大きいため、他の種々の樹脂に応用されており上記ポリオレフィンの発泡成形にも応用されつつある。

ここで型内成形法とは成形を意図する樹脂粒子に揮発性発泡剤を含有させ、その樹脂の軟化温度以上に加熱(予備発泡処理)することにより一定の密度の発泡粒子(以下予備発泡粒子と言う)を得、次いでこの粒子を熟成させた後、小孔を有する型内に充填し、水蒸気等の熱媒体で加熱し、更に水あるいは空気等で冷却することにより型形状に対応した発泡成形体を得る方法である。

しかしながら、ポリオレフィン類は、ポリスチ

レン系樹脂と比較し、ガス透過性が良く(ガスバ

リヤ性が低い)、逆に水蒸気透過性が低い等の性質がある。従って、従来、ポリオレフィン類を型内成形する際には、ポリスチレン系樹脂の型内成形の条件をそのまま採用することはできなかった。

そこでポリオレフィン類の型内成形法として採用されている方法を、ポリスチレンに対比して以下説明する。

①使用する発泡剤として、発泡ポリスチレンの場合、通常、炭化水素系を使用するのに対してポリオレフィンについてはガス逸散の遅いフロン等のフルオロカーボン系の発泡剤を使用する方法。

②発泡ポリスチレンは予備発泡機を使用して予め意図する密度に均一に発泡させておくのに対して、ポリオレフィンはガスの逸散が早いため、この方法では意図する均一な密度の予備発泡粒子を得るのが実質上難しい。このため高圧オートクレーブ内で樹脂を発泡剤と共に水系懸濁させ、樹脂の軟化する温度以上に加熱し、オートクレーブの一端から温度、圧力を保ちつつ、大気下の成型型

内に放出する方法(以下放出発泡という)。

③予備発泡粒子を型内に充填し成形に供する場合、発泡性ポリスチレンは予備発泡粒子を得た後、数時間～数十時間大気に放置したままで使用しても型形状に対応した成形体得られる。これに対して発泡ポリオレフィンの予備発泡粒子を同時に取扱うと予備発泡粒子内の発泡剤が逸散してほとんど残存せず成形できない。そこでこの予備発泡粒子内に窒素、炭酸ガス等の無機ガス又は揮発性ガス等を加圧下で含浸させて内圧を付与した後、これらのガスが大気に逸散される以前の短時間に成形に供するか予備発泡粒子を強制的に30～50%まで圧縮しそのまま型内に充填して成形する方法。

(ハ) 発明が解決しようとする問題点

しかしながら、上記方法①では、使用するフルオロカーボン系の発泡剤が炭化水素系発泡剤に比して高価であり、製造コストの高騰を招く欠点がある。

一方、上記方法②では、発泡剤の含浸と発泡の2工程を同一温度帯で行うため、エネルギー的に

有利な長所をもっている反面、内圧を保持するために発泡終了までガス(発泡剤と同一ガス又は窒素、炭酸ガス等の無機ガス)を追添する必要があること、圧力変動が生じるため発泡倍率のバラツキが大きく、一定の密度範囲外(オフグレード)のものが多量に発生し易い等の欠点をもっている。

また、上記方法③で得られた成形品は、成形直後に寸法が収縮する傾向、いわゆる「ヒケ」が大きく、以後の各種工程(例えば、乾燥工程や二次成形)に付す前に、樹脂の軟化温度に近接した温度で長時間エージングが必要である欠点があった。

この点に関し、ポリオレフィン類に、尿素とメトキシメチル化ナイロンを添加し、さらに架橋剤を添加した樹脂組成物を母材とし、これに特定の発泡剤を含浸させて発泡性ポリオレフィン系樹脂粒子の発泡性を改善する提案もなされている(特公昭53-25827号公報)。しかし、かかる方法では用いる尿素及びメトキシメチル化ナイロンが分解され易く製造条件がかなり限定されると共に、組合せる発泡剤もエタノールやケトン類に制限さ

れ、汎用性に欠くものであった。

この発明は、かかる状況に鑑みなされたものであり、ことに、ポリスチレン系樹脂と同様に炭化水素系発泡剤を発泡剤として用いて型内成形に付すことができ、しかもそれにより均一な密度でかつ「ヒケ」の少ないポリオレフィン発泡成形体を簡便に作製することができる発泡性ポリオレフィン系樹脂粒子を提供しようとするものである。

(二) 問題点を解決するための手段

本発明者らは、上記観点から鋭意研究を行なった結果、脂肪族不飽和カルボン酸で変性されたポリオレフィンを含むポリオレフィン樹脂に比較的小量のポリアミド樹脂を混合することにより、ポリオレフィン樹脂をマトリックスとしポリアミドが島状に分散したいわゆる「海-島構造」のポリマーブレンドが得られること、このポリマーブレンドに揮発性発泡剤を含浸させて得られた発泡性ポリオレフィンビーズは長時間保管してもその樹脂の軟化温度以上に水蒸気で加熱すれば良好な発泡性が発現されること、並びにこのようにして予

オレフィンとはエチレン、プロピレン、ブテン等の低級オレフィン類を主体とするポリマーを意味し、単独重合体、共重合体を問わない。この具体例としては低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/プロピレンブロック共重合体、エチレン/プロピレンランダム共重合体、エチレン/プロピレン/ブテン-1 ランダム共重合体、エチレン/プロピレン/ヘキセン ランダム共重合体等が挙げられ、さらにこれら2種以上の混合物が用いられてもよい。なお、これらの重合度は、通常の成形に用いられる程度のものが適している。

上記変性ポリオレフィン樹脂は、ベースとなるポリオレフィンを全部又は一部変性するか、予め変性された市販のポリオレフィンをそのまま用いるか、又は予め変性されたポリオレフィンと未変性のポリオレフィンを混合することにより調製できる。ここで変性に用いる脂肪族不飽和カルボン酸の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ドデシ

ル発泡して得られた予備発泡粒子は無機ガス等で内圧を付与することなく型内成形に供しても「ヒケ」の少ない均一な密度の成形体が得られる事実を見出し、この発明に到達した。

かくしてこの発明によれば、(i)ポリオレフィン100重量部に対し、その全体又は一部のポリオレフィン鎖に変性導入された形態で0.01~20重量部相当の脂肪族不飽和カルボン酸を含有してなる変性ポリオレフィン樹脂；60~98重量部に、

(ii)ポリアミド樹脂；40~2重量部が均一に混合分散された混合樹脂からなる粒状物からなり、該粒状物中に、揮発性発泡剤が含まれてなる発泡性ポリオレフィン系樹脂粒子 x が提供される。

この発明における変性ポリオレフィン樹脂は、該樹脂を構成する全てのポリオレフィン鎖が脂肪族不飽和カルボン酸で変性されたもの（変性ポリオレフィンのみのもの）でもよく、一部のポリオレフィン鎖が脂肪族不飽和カルボン酸で変性されたもの（変性ポリオレフィン+未変性ポリオレフィン）であってもよい。ここでベースとなるポリ

ルコハク酸、グリシジルメタクリル酸等の脂肪族不飽和モノカルボン酸類や脂肪族不飽和ジカルボン酸類が挙げられ、ジカルボン酸の場合は、その無水物（例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、ドデシル無水コハク酸等）を用いてもよい。これらのうちジカルボン酸類を用いるのが好ましい。

かかる脂肪族不飽和カルボン酸によりポリオレフィンを変性する際には、所望の脂肪族不飽和カルボン酸とラジカル発生剤を所定量ポリオレフィンに混合し、加熱する方法を適用することができる。ここでラジカル発生剤としては、過酸化物系のものが適しており、例えば、 t -ブチルハイドロパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t -ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t -ブチルパーオキシ)ヘキサン-3,ジクミルパーオキシド等が挙げられる。かかるラジカル発生剤の使用量は、ポリオレフィン100重量部に対して0.02~2重量部で充分である。このような処理により脂肪族不飽和カルボン酸の二

重合結合が閉裂してポリオレフィンの側鎖や末端に結合した変性ポリオレフィンを得ることができる。

いずれにせよ、変性ポリオレフィン樹脂中の脂肪族不飽和カルボン酸の含有量は、ポリオレフィン100重量部に対して0.01~20重量部とするのが適している。0.01重量部未満では、後述するポリアミド樹脂の均一な混合分散が得難く、20重量部以上使用してもきわだった効果が得られない。なお、導入された不飽和カルボン酸のカルボン酸部分は金属塩(例えば、ナトリウム塩)の形態であってもよい。

上記変性ポリオレフィンの混合するポリアミド樹脂としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン46、ナイロン6/66/610、アモルファスナイロン等の名称で知られた種々の汎用ポリアミド樹脂が挙げられる。

変性ポリオレフィン樹脂とポリアミド樹脂との混合比は、前者が60~98重量部に対し、後者が40~2重量部とされる。通常、前者を80~95重量部、後者を20~5重量部とするのが好ましい。ポリアミド

が得られる。かかる粒状化や発泡剤の含浸はポリスチレン系樹脂発泡性粒子の製造で通常用いられている方法が適用できる。例えば、ストランド押出とカッティングによって、ペレット状の粒状物とし、これを圧力容器内の水系媒体中に分散させ揮発性発泡剤を導入して分散粒子中に含浸させる方法が挙げられる。

ここで用いる揮発性発泡剤としては、ポリスチレン系樹脂発泡性粒子に適用される種々の揮発性発泡剤が使用でき、このうち安価で入手し易い炭化水素系の揮発性発泡剤が適しており、例えばプロパン、ブタン、ヘプタン等が挙げられる。

なお、発泡剤の含浸量はとくに限定されないが、通常、樹脂粒子100重量部に対し5~50重量部が適している。

このようにして得られたこの発明の発泡性ポリオレフィン系樹脂粒子を予備発泡に付して予備発泡粒子とし、これを所望の型内成形に付すことにより、発泡倍率15~25倍程度のポリオレフィン系発泡成形体を得られる。この際の型内成形はポリ

樹脂の混合量が40重量部を越えると発泡性が阻害され易く型内成形法で高発泡の成型品を得ることが困難である。また2重量部未満の場合は、得られた発泡性樹脂粒子の発泡性の持続性が低くなり適さない。

上記混合は、熔融ブレンドで充分に行なうのが適している。かかる混合により、ポリオレフィン系樹脂をマトリックスとしてポリアミドが島状に分散したいわゆる「海-島構造」の混合状態が得られる。ここで得られるポリアミドの分散径は通常、0.1~50 μ m程度である。なお、混合不充分やポリアミド量が過多となりすぎてポリアミドが連続相状に分散しているものは、ポリオレフィン単独からなるものに比しても発泡性が劣るため適さない。この理由は定かではないが、ポリオレフィンとポリアミドとの界面の密着性が不充分となり、その界面を介して含浸された揮発性発泡剤が逸散され易くなるためと思われる。

上記混合樹脂を、粒状物に成形し、発泡剤を含浸させることにより、この発明の発泡性樹脂粒子

スチレンの型内成形と同様な条件でとくに内圧を付与することなく行なうことができる。

(ホ)実施例

実験例

プロピレン-エチレンランダム共重合体(エチレン4.5%, MI 1.3)とポリアミド(ナイロン-6)及び不飽和カルボン酸変性ポリプロピレン(無水マイレン酸を1%クラフトして変性)をあらかじめ下記の組成でブレンドしたものを2軸押出機で熔融ブレンドし、ストランド状に押出して、径1.2 ϕ 、長さ1.6mのペレットに造粒した。

このペレットをストランドの流れ方向に切断し、ギ酸でエッチングしたものを電子顕微鏡にて観察した結果を表1に示した。

不飽和カルボン酸変性ポリオレフィンを添加したものはポリプロピレン-エチレンランダム共重合体をマトリックスとし、ポリアミドが島状に均一に分散したものであるのに対して変性ポリオレフィンを添加しないものはポリアミドが糸状に連続分散したものであった。

表1

プロピレン エチレンランダム 共重合体	ポリアミド	不飽和カルボン酸変性ポリプロピレン (無水マレイン酸含有量)	ポリアミドの 分散状態
60重量部	20重量部	20重量部(0.2)	0.2~0.5 μ m の島状分散
75	20	5 (0.05)	0.2~1.2 μ m の島状分散
80	20	0 (0)	0.2~0.5 μ m の糸状分散

このように、不飽和カルボン酸変性したポリプロピレンを用いることにより、ポリアミドの均一な分散がなされることが判る。

実施例1

実施例と同様にし、プロピレン-エチレンランダム共重合体(60重量部)、ナイロン6(20重量部)、不飽和カルボン酸(無水マレイン酸)変性ポリプロピレン(20重量部)の配合組成でブレンドし、溶融押出して直径1.3 ϕ 、長さ1.6mmのペレ

比較例2

実施例1で酸変性ポリオレフィンを使用せずプロピレン-エチレン共重合体80重量部、ナイロン6-20重量部の溶融ブレンドを使用する以外同様にして、発泡性ポリオレフィン系樹脂粒子を得た。この樹脂粒子を4.5kg/cm²の水蒸気雰囲気下で15秒間加熱し、オートクレーブから取出した。経時による、発泡倍率の変化を第1図に併記した。

実施例2-5

プロピレン-エチレン共重合体とポリアミドの種類及び量を変え、実施例と同様にペレット造粒物を得た。なおすべての系に上記のプロピレン-エチレン共重合体の無水マレイン酸(1%)グラフト変性物を2-5重量部添加した。このペレットを150重量部、水250重量部、複分解生成ピロリン酸マグネシウム0.5重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.02重量部を攪拌機付オートクレーブに仕込み、攪拌しながらブタンガス50重量部を圧入し、密閉後125℃まで昇温し、5時間この温度を維持した。次いで30℃まで水冷却し、脱

ットに造粒した。この造粒物100重量部、水300重量部、複分解生成ピロリン酸マグネシウム0.3重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.02重量部を攪拌付オートクレーブ(10.5 ϕ)に仕込み、攪拌しながら40重量部のブタンガスを投入し、密閉後、135℃まで昇温した。5時間この温度で維持し、30℃まで水冷却した。これをオートクレーブから取出し、この発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子を得た。

この発泡性粒子をポリ製容器に入れ、15℃の冷暗所に保管した。次いでポリ製容器から取出し4.5kg/cm²の水蒸気雰囲気下で15秒間加熱し、その発泡嵩倍率を経時による変化を第1図に示した。比較例1

実施例1で、混合樹脂の代わりにプロピレン-エチレンランダム共重合体の単独品を使用する以外、同様にして発泡性ポリオレフィン系樹脂粒子を得た。この樹脂粒子を2.0kg/cm²の水蒸気雰囲気下で15秒間加熱し、オートクレーブから取出した経時による発泡倍率の変化を第1図に併記した。

水して発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子を得た。

この粒子をポリ製容器に入れ、15℃の冷暗所に保管した。この保管容器から4時間及び48時間経過後取出し、2.5kg/cm²の水蒸気雰囲気下で7秒間加熱し、その発泡嵩倍率を測定した。その結果を表2に記した。

なおポリアミドを添加しない比較例1の樹脂粒子についても併記した。

表2

	ポリアミド の種類	配 合 組 成 PP/ポリアミド/変性PP	発泡嵩倍率の経時変化		セルサイズ mm
			4時間後 (A)	48時間後 (B)	
実施例2	ナイロン6	75/20/5	14.0 倍	16.0 倍	114 %
"	3ナイロン6	90/5/5	16.5	15.5	94
"	4ナイロン11	85/10/5	17.0	17.0	100
比較例	—	100/0/0	16.5	11.5	70

この結果ポリアミドを添加しない系は経時により発泡倍率の低下が著しく、かつセルサイズが粗いことが判った。これに対してポリアミドを添加した系は発泡倍率が安定であり、かつ気泡セルサ

イズが密である。

実施例 6

実施例 2～4 で得られた発泡性ポリプロピレン系樹脂粒子を15℃の冷暗所に20時間保管したものを、嵩倍率で16倍に予備発泡した。この予備発泡粒子を16時間放置組成し、 $300 \times 400 \times 25$ mm寸法の金型（スリット間隔30mmで側面にはスリットをもたない）に約4mmクラッキングして充填した。ついで 0.5 kg/cm^2 で10秒間金型加熱した後、 3.0 kg/cm^2 で3秒間前加熱し、続いて10秒間本加熱した。これを5秒空冷、10秒間水冷し次いで放冷して、成形体を得た。

この成形体を90℃の熱風循環式恒温槽に16時間放置し、成形体の寸法の変動を評価した。その結果を表3に示した。なお、比較のため、比較例1で得られた樹脂粒子をオートクレーブから取出し、2～4時間以内に16倍に発泡した予備発泡粒子を同様に評価し、併記した。

に優れたものであった。

(へ) 発明の効果

この発明の発泡性ポリオレフィン系樹脂粒子によれば、特別な方法を用いることなく型内成形法により簡便に所望の成形体を製造することができる。そして得られる成形体は、「ヒケ」の少ない寸法安定性に優れたものであり、その気泡サイズが細かく表面状態も良好でありしかも密度の安定したものである。そして、ことにポリスチレン等で使用されている炭化水素系の発泡剤を用いることができ経済性の点でも有利である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、この発明の発泡性ポリオレフィン系樹脂粒子を用いて型内発泡に付して得られたポリオレフィン系発泡体の嵩発泡倍率の経時変化を比較例と共に示すグラフ図である。

表 3

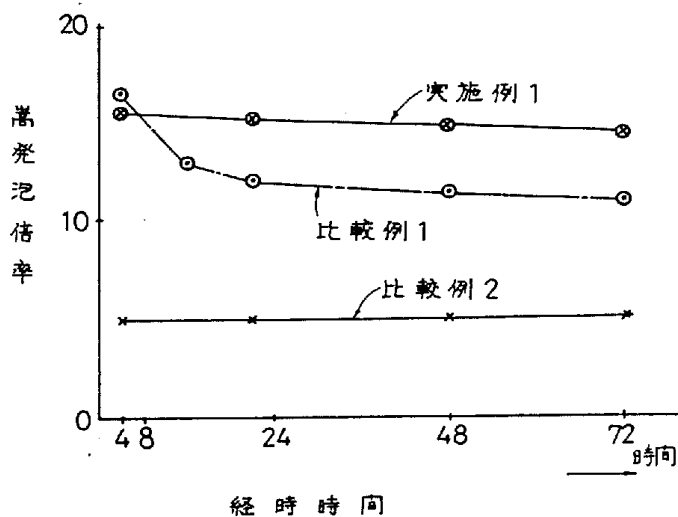
	成 形 対 の 評 価		
	対金型寸法 変 化	「ヒケ」 (最大値)	圧縮 回復率
実施例 2	$-20 \times 10^{-3} \text{ mm}$	1.5mm	8.6%
〃 3	$-26 \times 10^{-3} \text{ mm}$	1.3mm	8.5%
〃 4	$-22 \times 10^{-3} \text{ mm}$	0.7mm	7.3%
比較例 1	$-29 \times 10^{-3} \text{ mm}$	4.5mm	9.5%

※「ヒケ」 側面(2.5mm長面)で生じた凹みの深さ

※圧縮回復率 50×50×フォーム厚みに切断したフォームを10mm/minでフォーム厚みの80%まで圧縮し、30分間そのままの荷重をかけ、後に除圧して30分放置したもののフォームの厚さを測定し、元の厚さに対する収縮した割合を%表示した。

このようにこの発明の発泡性樹脂粒子を用いて成形した成形体は、「ヒケ」が小さく、寸法精度

第 1 図



PAT-NO: JP401132642A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 01132642 A
TITLE: EXPANDABLE POLYOLEFIN RESIN
PARTICLE
PUBN-DATE: May 25, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SHIMADA, MUTSUHIKO	
TAKI, TAKEYUKI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SEKISUI PLASTICS CO LTD	N/A

APPL-NO: JP62290871
APPL-DATE: November 18, 1987

INT-CL (IPC): C08J009/18

US-CL-CURRENT: 521/59

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the title particles which can give easily a molding excellent in dimensional stability and small in cell size, by impregnating particles comprising a mixture of a specified modified polyolefin resin with a polyamide resin with a volatile blowing agent.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. polyolefin (i) (e.g., PP) is reacted with 0.01~20 pts.wt. aliphatic unsaturated carboxylic acid (ii) (e.g., maleic anhydride) in the presence of 0.02~2 pts.wt. radical generator (iii) to obtain a modified polyolefin resin (a) in which said component (iii) has been introduced into part of the polyolefin chains. A particulate product (A) is obtained by molding a mixture of a sea- island structure, obtained by mixing 60~98 pts.wt. component (a) with 40~2 pts.wt. polyamide resin (e.g., nylon-6). 100 pts. wt. component A is impregnated with 5~50 pts.wt. volatile blowing agent (B) preferably of a hydrocarbon type (e.g., butane) to obtain the title particles. These particles are pre-expanded and molded to obtain an expanded polyolefin molding.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio